

玻璃基质与纳米颗粒相互影响的光谱学研究

张翔宇^{1,2}, 李林², 高当丽¹, 郑海荣^{1*}

1. 陕西师范大学物理学与信息技术学院, 陕西 西安 710062
2. 青海民族学院电子工程与信息科学系, 青海 西宁 810007

摘要 通过低温选择激发玻璃陶瓷中的 $\text{LaF}_3 : \text{Tm}^{3+}$ 的 1D_2 能级, 成功地分开了两种局域环境中 Tm^{3+} 离子的发射谱, 使一些频率的发射谱仅来自于晶相, 而另一些则仅来自于玻璃相。讨论了玻璃陶瓷中形成玻璃的氧化物和以晶相析出的氟化物之间的相互作用对两种局域环境中 Tm^{3+} 离子的光学性能的影响。结果表明: 晶粒较大时, 氧化物玻璃对处于纳米晶体局域环境的稀土离子的影响减弱, 纳米晶体对处于氧化物玻璃局域环境的稀土离子的影响增强; 晶粒较小时, 氧化物玻璃和晶粒接触面的增加会降低处于纳米晶体局域环境的稀土离子的发光效率, 但纳米晶体对处于氧化物玻璃局域环境的稀土离子的影响减弱。晶粒越大, 氧化物玻璃对处于纳米晶体局域环境的稀土离子的发光影响越小, 发光性能越好。玻璃基质中 SiO_2 的含量能影响两种局域环境的 Tm^{3+} 离子发光效率。

关键词 透明氟氧化物玻璃陶瓷; 选择激发; 光学特性

中图分类号: O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)10-2738-05

引言

稀土离子掺杂的氟化物玻璃或晶体由于在制作激光器、光放大器等工业中潜在的应用前景, 长期以来一直受到人们的注意。相对其他基质材料, 它具有很低的声子能量, 无辐射跃迁概率小, 成为稀土离子掺杂的基质材料中最受关注的一种。但实际中, 仍然存在许多问题, 如较难制成损耗光纤, 潮湿环境中稳定性差等, 因此, 最适合稀土离子掺杂的基质材料仍在寻求中。它不仅要有良好的光学特性, 还要有好的机械、化学稳定性等, 且容易制成棒状、光纤、平面波导等各种形状。满足这些条件的一种具有竞争力的材料是氟氧化物玻璃陶瓷(FOV), 氟化物纳晶镶嵌于氧化物玻璃基质中是这种材料的基本结构, 综合了玻璃体和晶体的优点^[1-6]。但是在实际应用中, 由于很难分离两种局域环境的稀土离子的发射谱, 因而降低了其应用价值。

稀土离子掺杂的纳米晶体与体相晶体相比, 其动力学过程有着很大的区别。以前的研究表明, 稀土离子掺杂纳米晶体的荧光光谱和在体单晶中相比除了有一个非均匀宽化的背景之外, 由局域环境决定的能级结构基本与体相晶体中相同^[7]。将稀土离子掺杂的纳米晶体浸没在不同折射率的液体

中, 稀土离子的激发态辐射寿命依赖于纳米晶体和纳米晶体的周围环境, 此时, 纳米晶体材料的有效折射率按照下式进行计算^[7], 即

$$n_{\text{eff}(x)} = xn_x + (1-x)n_{\text{med}} \quad (1)$$

公式中, 填充因子 x 描述的是纳米晶体材料与样品总体积的体积比。稀土离子的能级跃迁辐射寿命作为介质折射率的函数^[8], 由方程

$$\tau_R \approx \frac{1}{f(ED)} \frac{\lambda_0^2}{\frac{1}{3}(n_{\text{eff}}^2 + 2)^2 n_{\text{eff}}} \quad (2)$$

成功的描述。其中: $f(ED)$ 是电偶极跃迁中的振子强度, λ_0 是真空中波长。

众所周知, 稀土离子能级的荧光寿命可表示为^[10]

$$\frac{1}{\tau} = \omega_R + \omega_{NR} \quad (3)$$

当前的研究主要集中在介质对辐射寿命的影响。本文选取 Tm^{3+} 离子掺杂的氟氧化物玻璃陶瓷为研究对象, 通过低温选择激发技术, 激发 $\text{LaF}_3 : \text{Tm}^{3+}$ 的 1D_2 能级, 首先成功的分离了玻璃陶瓷中两种局域环境的 Tm^{3+} 离子发射谱, 使一些频率的发射谱仅来自于晶相, 而另一些则仅来自于玻璃相。从多声子弛豫引起的无辐射弛豫入手, 分析了纳米颗粒粒径的大小及玻璃基质中 SiO_2 的含量对两种局域环境中

收稿日期: 2008-11-06, 修订日期: 2009-02-08

基金项目: 国家民委科研项目(09QH01), 教育部留学回国人员科研启动基金项目([2008]890)和青海省科学技术厅项目(2008-Z-615)资助

作者简介: 张翔宇, 1982年生, 青海民族学院电子工程与信息科学系讲师 e-mail: x-yzhang@tom.com

* 通讯联系人 e-mail: hrzheng@snnu.edu.cn

Tm³⁺ 离子的光学性能的影响。

1 实验

透明氟氧化物玻璃陶瓷样品由 Corning 公司提供^[10], 在玻璃中纳米晶体的平均尺寸约为 20 nm, 尺寸的大小可以通过改变退火温度来控制, 样品的成分包括 SiO₂, Al₂O₃, Na₂O, La₂O₃ 和 Tm₂O₃, Tm³⁺ 离子在玻璃陶瓷的平均浓度为 1.0 mol%。实验中所用的纳米粉由水热法合成(平均尺寸约为 20 nm)。为讨论方便, 根据 Tm³⁺ 离子掺杂浓度和 SiO₂ 含量对研究的样品进行编号, 并列于表 1 中。

Table 1 Samples

样品编号	Tm ³⁺ /mol%	SiO ₂ /%	退火温度	备注
1	1.0	0		纳米粉
2	0.5	75	750-4	
3	0.5	55	750-4	
4	0.5	55	650-4	
5	0.5	55		玻璃

实验包括发射谱和荧光寿命的测量。选择激发的发射谱是由脉冲激光器(Quanta Ray Lab-170-Nd³⁺:YAG)泵浦的可调谐脉冲染料激光器(Cobra-Stretch D 1800)进行测量的, 输出激光脉冲宽度为 2 ns, 重复频率为 10 Hz。所用激光染料为 LDS750 乙醇溶液, 激光输出波长在 698~750 nm 范围内连续可调。样品的荧光通过透镜聚集到 SP 2750i 光谱仪的狭缝由 7515-0002 CCD 来监测, 荧光衰减是用 Tektronix TDS 5000B 数字荧光示波器作记录。样品环境温度由闭循环液氮制冷机和 LS 331 type Lake Shore 温控仪控制, 温度控制范围是 6~450 K。

2 结果和讨论

2.1 荧光光谱的分离

图 1 为 33 K 温度时, 355.5 nm 光子共振激发下 Tm³⁺ 离子¹D₂ 能级时荧光的发射谱, 位于约 453, 487, 510, 651, 667, 739, 783 和 800 nm 附近的荧光分别源于能级¹D₂ → ³H₄, ¹G₄ → ³H₆, ¹D₂ → ³H₅, ¹G₄ → ³H₆, ¹D₂ → ³H₄, ¹D₂ → ³F_{2,3}, ¹G₄ → ³H₅ 和 ³H₄ → ³H₆ 的跃迁, 相应的跃迁在图中已标出。

和 Pr³⁺ 离子在玻璃陶瓷的发射谱比较^[11,12], Pr³⁺ 离子的发射谱中锐线谱和宽带谱重心重合, 而 Tm³⁺ 离子的锐线谱却出现在宽带谱的肩膀上, 原因可能是(1)晶相和玻璃相属于同一能级跃迁, 但晶相和玻璃相能级发生相对移动;(2)晶相和玻璃相来自于不同的能级跃迁, 玻璃相和晶相的解禁能级、荧光分支比不一样, 故锐线谱和宽带谱重心并不重合。由我们研究的能级知, 锐线谱和宽带谱重心不重合主要是由于来自于不同的能级跃迁, 玻璃相和晶相没有观察到明显的能级移动, 晶场对跃迁强度的影响比对能级的影响突出; 为了进一步分清各个荧光分支所对应的不同局域环境的

Tm³⁺ 离子, 为此, 测量并比较了 Tm³⁺ 离子掺杂的玻璃、玻璃陶瓷和纳米粉三者的发射谱, 如图 2 所示。

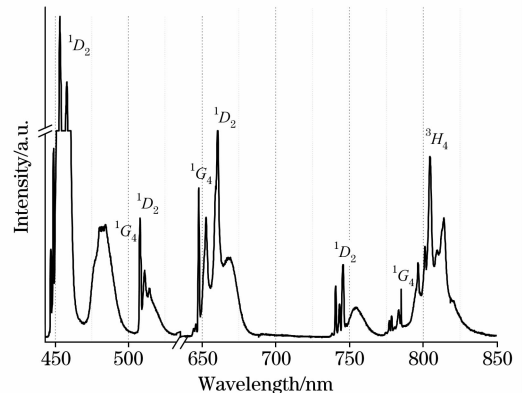


Fig. 1 Fluorescence emission from sample 2# at 33 K, the corresponding excitation wavelength is 355.5 nm

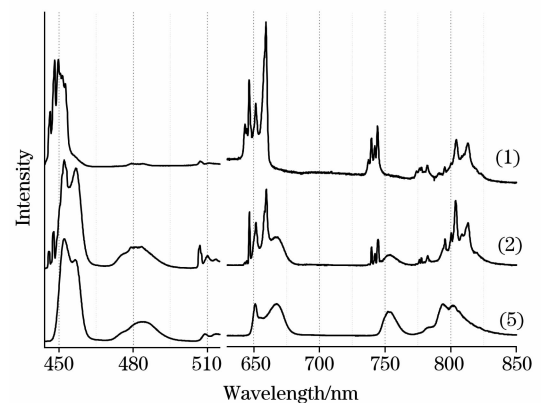


Fig. 2 Fluorescence emission from sample 1#, sample 2# and sample 5# at 33 K. The corresponding excitation wavelengths are 355.5 nm

图 2 (1)(纳米晶体)和 (5)(玻璃)表明: 在纳米晶体和玻璃中, 发射谱不仅形貌不同, 而且位置也不相同。纳米晶体中的荧光谱带(1)是宽带背景上叠加有强而锐的线状谱, 玻璃中的荧光发射谱(5)是准连续带状谱。纳米晶体中的谱峰位置和玻璃中的似乎没有关系。这说明: 在纳米晶体和玻璃中, 解禁能级和荧光分支比确实不同, (1)(纳米粉的发射谱)加上 (5)(玻璃样品的发射谱)恰好得到玻璃陶瓷的发射谱 (2), 说明在玻璃陶瓷的发射谱中, 明显存在着来自于两种局域环境(玻璃相和晶相)的 Tm³⁺ 离子的荧光, 而且, 来自于不同局域环境的荧光按发射波长分开, 使一些频率的发射谱仅来自于晶相(例如 448, 743 nm 处等), 而另一些则仅来自于玻璃相(例如 457, 757 nm 处等)。这为研究不同玻璃基质对纳米颗粒表面的修复作用和不同尺寸纳米颗粒对玻璃基质的影响提供了可能。

纳米颗粒和玻璃基质之间的相互作用对两种局域环境的 Tm³⁺ 离子光学性能有怎样的影响呢? 为了避免晶相和玻璃相发射谱的互相干扰, 比较只来自于玻璃相的 754 nm 和只来自于晶相的 743 nm 荧光的时域弛豫过程(由图 2 可知,

754 nm 发射谱仪来自于玻璃相, 743 nm 的发射谱仪来自于晶相)。

图 3 是 33 K 温度下, 纳米粉、玻璃陶瓷和玻璃 754 和 743 nm 处荧光的衰减曲线。内插图用二阶指数函数 $I(t) = A_1 \exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(\frac{-t}{\tau_2}\right)$ 拟合的衰减曲线加权平均寿命的大小, 平均寿命用 $\tau = \frac{\sum_i f_i \tau_i^{[13]}}{\sum_i f_i}$ 计算。其中, $f_i = \frac{A_i \tau_i}{\sum_i A_i \tau_i}$ 为振幅权重。

图 3 结果表明: 玻璃陶瓷中晶相环境中 Tm^{3+} 离子的 1D_2 能级的荧光寿命显然大于玻璃相局域环境中 Tm^{3+} 离子的 1D_2 能级的荧光寿命; 图 3 内插图结果表明: 玻璃陶瓷中玻璃相和晶相中 1D_2 能级的荧光寿命小于对应的玻璃中的和纳米晶中的 1D_2 能级的荧光寿命。除去浓度的影响, 假定辐射弛豫概率不变。玻璃相和晶相相互影响的结果, 使得玻璃相和晶相的局域声子能量都提高, 玻璃陶瓷中两种局域环境中 Tm^{3+} 离子的荧光寿命均变短, 这一点与溶质和溶剂互溶后二者的粘度都增大有密切的关系。

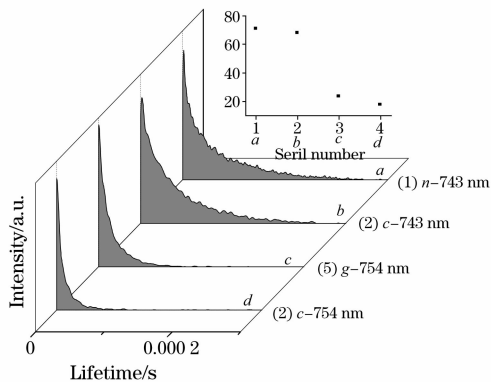


Fig. 3 The temporal decay of fluorescence emission at 743 and 754 nm from samples 1[#], 2[#] and 5[#] with 355.5 nm excitation at 33 K. Inset is the weight-averaged lifetime

导致这一现象的原因可能是分布于玻璃网络结构间隙中的纳米颗粒的生长而使玻璃的机械强度提高, 进而引起基质声子能量增大。纳米颗粒由于和玻璃基质二能级系统的作用大于周围空气对孤立纳米颗粒的作用, 使得玻璃陶瓷中纳米颗粒的局域声子能量大于孤立纳米颗粒的声子能量。分析样品的形成机理, 根据玻璃陶瓷的制备工艺过程^[14] (其工艺过程: 制备添加了晶核形成剂的玻璃配料→高温下熔制→熔体成形→退火与检验→热处理), 在熔体成形→退火时, 形成玻璃。最后一个过程热处理即是对氟氧玻璃在其第一析晶温度下进行再次精密退火过程, 这一过程形成纳晶与稀土离子在纳晶里的富集。热处理前后, 氟氧微晶玻璃化学稳定性基本不发生变化^[15], 但由于均匀分散在玻璃网络结构间隙中的纳晶晶粒的生长而使玻璃机械强度有所提高, 基质声子能量增大。由于纳晶晶粒的生长而使玻璃网络结构对纳晶晶粒的作用增大, 晶粒所处环境硬度增强, 导致晶粒声子能量也增大。

2.2 纳米粒径大小对荧光光谱的影响

玻璃陶瓷中纳晶的生长直接影响着材料的硬度和声子的能量大小, 进而影响两种局域环境 Tm^{3+} 离子的发光性能和玻璃的透明性能等。图 4 显示的是 355.5 nm 光子选择激发不同退火温度 (纳米晶体不同粒径大小) 的玻璃陶瓷样品的纳米颗粒中 Tm^{3+} 离子的荧光发射谱。

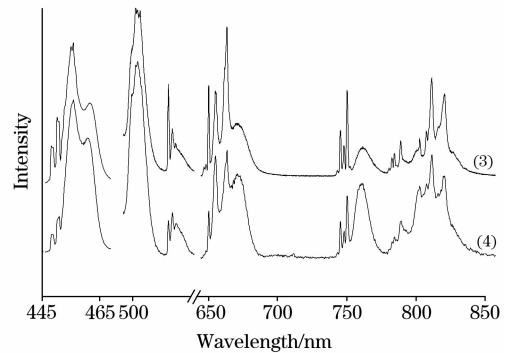


Fig. 4 Fluorescence emission from samples 3[#] and 4[#] at 33 K. The corresponding excitation wavelengths are 355.5 nm

从图 4 可以看出: 图 4(3)和(4)中的荧光谱带形貌和荧光分支比明显不同, 图 4(3)中源自于晶相环境的 Tm^{3+} 离子荧光谱带强而锐, 说明 4(3)中源自于晶相环境的 Tm^{3+} 离子荧光分支比比图(4)中的大。分别测量图 4(3)和(4)中源自于晶相和玻璃相的 Tm^{3+} 离子荧光寿命, 结果表明: 随着纳米颗粒粒径的增大, 晶相环境中 Tm^{3+} 离子的荧光寿命增大直至孤立纳米颗粒中 Tm^{3+} 离子的荧光寿命, 玻璃相环境中 Tm^{3+} 离子的荧光寿命减小。这充分说明: 当晶粒较大时, 氧化物玻璃对处于纳米晶体局域环境的稀土离子的影响减弱, 纳米晶体对处于氧化物玻璃局域环境的稀土离子的影响增强; 晶粒较小时, 氧化物玻璃和晶粒接触面的增加便会降低处于纳米晶体环境的稀土离子的发光效率, 但纳米晶体对处于氧化物玻璃相环境的稀土离子的影响减弱。晶粒越大, 周围介质对处于纳米晶体环境的稀土离子的发光影响越小, 发光性能越好, 但容易产生失透。而且, 晶粒尺寸的大小与光散射的损耗有关。因此, 晶粒尺寸直接影响两种局域环境的 Tm^{3+} 离子发光效率。

2.3 不同 SiO_2 含量的玻璃基质对光谱性能的影响

SiO_2 含量直接影响玻璃材料的硬度, 一般来说: SiO_2 含量越大, 材料硬度越大, 声子能量越大。不同 SiO_2 含量的玻璃基质对其中两种局域环境 Tm^{3+} 离子的光谱有着不同的影响。图 5 是 355.5 nm 光子选择激发不同 SiO_2 含量的玻璃陶瓷中处于晶相环境的 Tm^{3+} 离子的发射谱。

由图 5 知, 在不同 SiO_2 含量的玻璃陶瓷样品中 Tm^{3+} 离子的发射谱大多数位置重合, 谱带形貌没有明显变化。只是在 SiO_2 含量低的 3 号样品中, 约在 448, 478, 667 和 755 nm 处荧光谱带强度比 2 号样品荧光谱带强度大, 源自于玻璃相中 Tm^{3+} 离子的荧光强度(478, 667, 755 nm 处)的增加量相对晶相较大。测量 448, 478, 667, 755 nm 处荧光寿命, 发现荧光寿命均随 SiO_2 含量的减小而增大。这表明: 纳米颗粒和

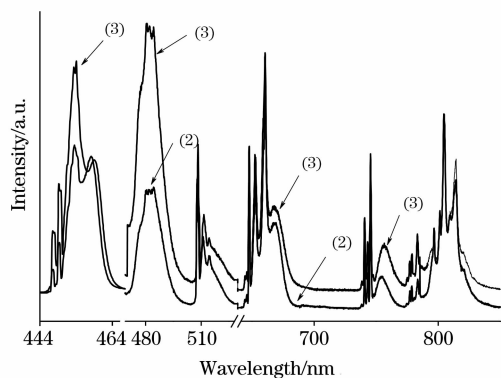


Fig. 5 Fluorescence emission from samples 2[#] and 3[#] at 33 K. The corresponding excitation wavelengths are 355.5 nm

玻璃基质的相互作用与玻璃基质的硬度有关, 玻璃基质硬度越小, 纳米颗粒和玻璃基质的相互作用越小, 导致两种局域环境中声子能量减小, 无辐射弛豫概率减小, 两种局域环境中的 Tm^{3+} 离子发光效率随之升高。因此, 在满足材料硬度

的前提下, 适当降低 SiO_2 的含量, 能提高发光效率。

3 结 论

通过低温选择激发玻璃陶瓷中的 $LaF_3 : Tm^{3+}$ 的 1D_2 能级, 成功地分开了两种局域环境的 Tm^{3+} 离子发射谱, 使一些频率的发射谱仅来自于晶相, 而另一些则仅来自于玻璃相。并对纳米颗粒粒径的大小对两种局域环境 Tm^{3+} 离子发光性能的影响进行了讨论。当晶粒较大时, 氧化物玻璃对处于纳米晶体局域环境的稀土离子的影响减弱, 纳米晶体对处于氧化物玻璃局域环境的稀土离子的影响增强; 晶粒较小时, 氧化物玻璃和晶粒接触面的增加便会降低处于纳米晶体局域环境的稀土离子的发光效率, 但纳米晶体对处于氧化物玻璃局域环境的稀土离子的影响减弱。晶粒越大, 周围介质对处于纳米晶体局域环境的稀土离子的发光影响越小, 发光性能越好, 但容易产生失透。玻璃基质中 SiO_2 的含量能影响两种局域环境的 Tm^{3+} 离子发光效率, 在满足材料硬度前提下, 适当降低 SiO_2 的含量, 能提高发光效率。

参 考 文 献

- [1] Poirier G, Cassanjes F C, de Araujo C B, et al. *J. Appl. Phys.*, 2003, 93(6): 3259.
- [2] Rakov N, Maciel G S, Sundheimer M L, et al. *J. Appl. Phys.*, 2002, 92(10): 6337.
- [3] Ozen G, Kermaoui A, et al. *J. Lumi.*, 1995, 63: 85.
- [4] Vladimir A, Jerez, de Araujo C B. *J. Appl. Phys.*, 2004, 96: 2530.
- [5] SHAN Bing-rui, ZOU Yu-lin, LIU Yan-xing, et al(单秉锐, 邹玉林, 刘燕行, 等). *Journal of Synthetic Crystals(人工晶体学报)*, 2004, 33: 813.
- [6] Zheng Hairong, Gao Dangli, Zhang Xiangyu, et al. *J. Appl. Phys.*, 2008, 104: 013506.
- [7] Meltze R S. *Phys. Rev. B*, 1999, 15(2): 12.
- [8] Henderson B, Imbusch G F. *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. Oxford: Clarendon Press, 1989: 173.
- [9] Mitto Inoluti and Fumio Hirayama. *J. Chem. Phys.*, 1965, 43: 1978.
- [10] Zheng H R, Wang X J, Qu S X, et al. *J. Lumi.*, 2006, 119: 153.
- [11] Zheng Hairong, Wang Xiao-jun, Dejneka M J, et al. *J. Lumi.*, 2004, 108: 395.
- [12] Tick P A, Borreli N F, Reaney I M. *Opt. Mater.*, 2000, 15(1): 81.
- [13] Kumar K U, Prathyusha V A, Babu P, et al. *Spectrochimical Act Part A*, 2007, 67: 702.
- [14] LI Qing-fu, HUANG Shi-hua(李庆福, 黄世华). *Semiconductor Optoelectronics(半导体光电)*, 2002, 23(6): 87.
- [15] ZHANG Jun-jie, DUAN Zhong-chao, HE Dong-bing, et al(张军杰, 段中超, 何冬兵, 等). *Laser & Optoelectronics Progress(激光与光电子学进展)*, 2005, 42(6): 2.

Spectroscopic Study on the Interaction of Glass Matrixes and Nanoparticles in Tm^{3+} Doped Oxyfluoride Glass Ceramics

ZHANG Xiang-yu^{1,2}, LI Lin², GAO Dang-li¹, ZHENG Hai-rong^{1*}

1. School of Physics and Information Technology, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China

2. Department of Electronic Engineering and Information Science, Qinghai University for Nationalities, Xining 810007, China

Abstract Fluorescence emission spectra from Tm^{3+} in crystal phase and glass phase were separated under selective excitation of 1D_2 level in Tm^{3+} doped transparent oxyfluoride glass ceramics containing LaF_3 nanocrystals. Emissions from the crystal phase and from the glass phase were detected. The influence of the interaction between glass matrix and nanocrystals on the optical characteristics of Tm^{3+} ions in the two different local environments was investigated. The results indicate that the increase in nanocrystal size results in a decrease in the impact of oxides glass on Tm^{3+} in the crystal phase, and an enhancement of the impact of nanocrystals on Tm^{3+} in the glass phase. For smaller nanoparticles, the emission efficiency of Tm^{3+} ions in the crystal phase was reduced, and the influence of nanocrystals on the ions in the glass phase was reduced too. The larger the nanocrystal size, the weaker the influence of oxide glass on the Tm^{3+} ions in the crystal phase, and the better performance of fluorescence emission. It was also found that the content of SiO_2 in glass matrix could affect the emission efficiency of Tm^{3+} in both environments.

Keywords Transparent oxyfluoride glass ceramics; Selective excitation; Optical characteristics

(Received Nov. 6, 2008; accepted Feb. 8, 2009)

* Corresponding author